

10/551957

PCT/JP 2004/005266

13. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2003年 5月14日

REC'D 0.3 JUN 2004

出 願 番 号  
Application Number:

特願2003-136252

[ST. 10/C]:

[JP 2003-136252]

WIPO

PCT

出 願 人  
Applicant(s):

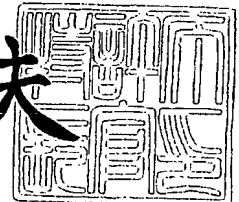
三井化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3042651

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0002034

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 児玉 洋一

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 丸山 浩

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 成瀬 功

【特許出願人】

    【識別番号】 000005887

    【氏名又は名称】 三井化学株式会社

    【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005278

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

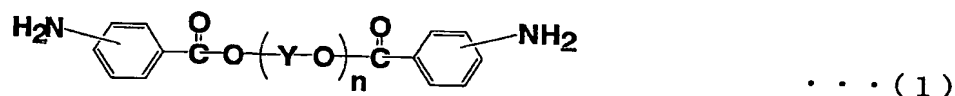
【書類名】 明細書

【発明の名称】 接着性樹脂組成物及びフィルム状接着剤並びにそれを用いた半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)

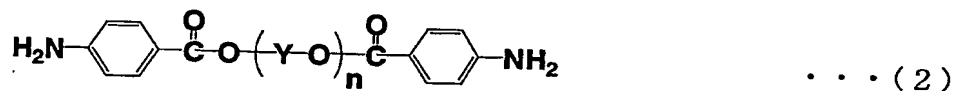
【化 1】



(上式中、nは1～50の整数であり、Yは炭素数2～10のアルキレン基を表し、nが2以上のとき複数のYは同一でも異なってもよい。)で表されるジアミンを含むジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる熱可塑性ポリイミドと、該熱可塑性ポリイミド100重量部に対して1～200重量部の割合で熱硬化性樹脂を含有することを特徴とする接着性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記一般式 (1) で表されるジアミンが下記一般式 (2)

【化 2】



(上式中、nは1～50の整数であり、Yは炭素数2～10のアルキレン基を表し、nが2以上のとき複数のYは同一でも異なってもよい。)で表されるジアミンであることを特徴とする請求項 1 記載の接着性樹脂組成物。

【請求項 3】 前記一般式 (1) で表されるジアミンが全ジアミン成分中に20モル%以上含まれていることを特徴とする請求項 1 記載の接着性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の接着性樹脂組成物からなるフィルム状接着剤。

【請求項 5】 請求項 4 記載のフィルム状接着剤を用いて半導体素子が接着され製造された半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、ICやLSI等の半導体素子同士の接着や、それらと支持部材との接着に使用されるダイボンド用材料としてのフィルム状接着剤に用いられる接着性樹脂組成物及びそれからなるフィルム状接着剤、並びに該フィルム状接着剤を用いた半導体装置に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

近年、ICやLSIといった半導体素子同士の接着や、それらと支持部材との接着に使用されるダイボンド用材料に、従来から用いられているペースト状接着剤に代わり、フィルム状接着剤が用いられるようになってきている。特に、チップサイズパッケージ、スタックパッケージ、システムインパッケージ等の実装面積の小さい、高密度実装半導体装置においては、ペースト状接着剤に比べて厚み精度やはみ出し制御性に優れたフィルム状接着剤が広く適用されるようになってきている。

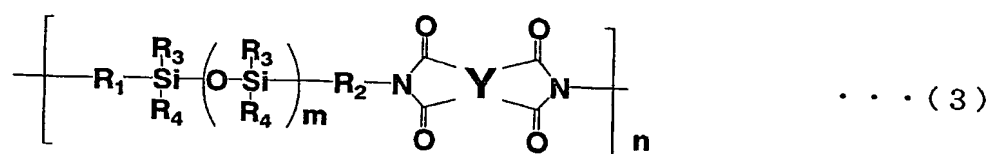
**【0003】**

この様な近年の高密度実装化に伴い、半導体素子の薄型化も進んでおり、100 $\mu$ m厚以下のウエハへのフィルム状接着剤の貼り付けは、ウエハ破損を防止するために、薄削り時に使用される表面保護テープを貼り付けた状態で行われる。この貼り付け工程における貼り付け温度が高いと、耐熱性の低い表面保護テープが熱変質し、ウエハの反りが発生し、ウエハのカートリッジへの収納、搬送に大きな不具合が生じる。そのため、より低温で接着できる性質（以下、低温接着性という。）を有するフィルム状接着剤が求められていた。

**【0004】**

この用途に適応できる低温接着性に優れたフィルム状接着剤としては、例えば、下記一般式（3）

## 【化3】

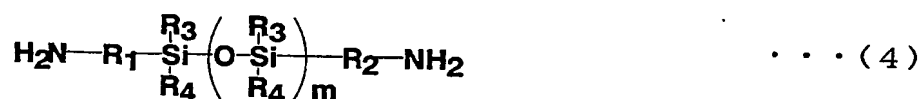


(上式中、Yは4価の有機基を表し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は二価の炭化水素基、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は一価の炭化水素基を表し、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>はそれぞれ同一でも異なっているいてもよく、mは2以上の整数であり、nは1以上の整数である。)で表される繰り返し構造単位を有するポリイミドシロキサンからなるものが知られている(特許文献1～4参照)。

## 【0005】

上記ポリイミドシロキサンは、通常、下記一般式(4)

## 【化4】



(上式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は二価の炭化水素基、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は一価の炭化水素基を表し、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>はそれぞれ同一でも異なっているいてもよく、mは2以上の整数である。)で表されるジアミノポリシロキサンを少なくともジアミン成分として用い、下記一般式(5)

## 【0006】

## 【化5】



(上式中、Yは4価の有機基を表す。)で表されるテトラカルボン酸二無水物を酸二無水物成分として用い、これらを加熱イミド化反応させて製造することができることも知られている。

## 【0007】

前記式(4)で表されるジアミノポリシロキサンは、通常、下記一般式(6)

【化6】



(上式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は二価の炭化水素基、 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ は一価の炭化水素基を表し、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ と $\text{R}_4$ はそれぞれ同一でも異なっても良い。)で表されるジアミノシロキサン化合物と、下記一般式(7)

【0008】

【化7】



(上式中、 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ は一価の炭化水素基を表し、それぞれ同一でも異なってもよく、1は3以上の整数である。)で表される環状シロキサンとをアルカリ触媒存在下で反応させることで得られる。この反応は平衡反応のため、一般式(4)で表されるジアミノポリシロキサン中に、必然的に一般式(7)で表される環状シロキサンが不純物として残存する。

【0009】

この残存した環状シロキサンは、非反応性であるものの、その分子量に依存した沸点を有し、低分子量のものは比較的低い温度で揮発する。その結果、本発明者らは、環状シロキサンの低減処理を施していないジアミノポリシロキサンを原料としたポリイミドシロキサンからなるフィルム状接着剤を、半導体装置の製造に使用すると、その工程内における加熱で環状シロキサンが揮発し、不具合をもたらすことがあることがわかった。

【0010】

例えば、製造工程の一つにワイヤーボンディング工程があるが、そこでは製造中の半導体装置が $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 程度の温度に数分～1時間程度さらされる。その際に、低沸点の環状シロキサン(環状3量体の沸点： $134^\circ\text{C}$ 、環状4量

体の沸点：175℃）が揮発すると、ワイヤーボンディングのパッド部を汚染し、ワイヤーボンディングの接着強度の低下やボンディングミスを誘発することがあり、問題となっていた。

#### 【0011】

また一方、近年、環境問題が深刻視される中で、半導体装置と基板との接合に用いられるはんだの鉛フリー化が進みつつある。鉛フリーはんだの有力候補としてSn-Ag-Cu系はんだが挙げられており、その融点は約220℃であり、現行のSn-Pb系はんだの融点約180℃に比べて約40℃も高く、鉛フリーはんだを用いた実装時の半導体装置の表面温度は250～260℃に達すると言われている。そのため、260℃においても十分な接着強度を保持する耐熱性に優れたフィルム状接着剤が求められていた。

#### 【0012】

##### 【特許文献1】

特開平5-331444号公報

##### 【特許文献2】

特許第2996857号明細書

##### 【特許文献3】

特開平9-59589号公報

##### 【特許文献4】

特開平11-92744号公報

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記のような状況に鑑みてなされたものであり、低温接着性と耐熱性に優れたフィルム状接着剤に用いられる接着性樹脂組成物及びそれからなるフィルム状接着剤、並びに該フィルム状接着剤を用いた半導体装置を提供することを目的としている。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

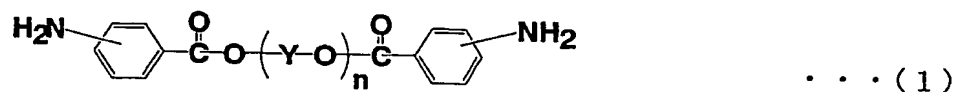
本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定の樹脂組成物からなるフィルム状

接着剤が、上記課題を解決できることを見出し本発明を完成した。

【0015】

すなわち、①本発明の接着性樹脂組成物は、下記一般式(1)

【化8】

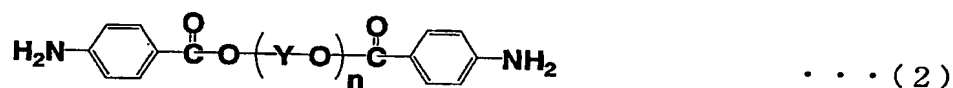


(上式中、nは1～50の整数であり、Yは炭素数2～10のアルキレン基を表し、nが2以上のとき複数のYは同一でも異なってもよい。)で表されるジアミンを含むジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる熱可塑性ポリイミドと、該熱可塑性ポリイミド100重量部に対して1～200重量部の割合で熱硬化性樹脂を含有することを特徴とする。

【0016】

②前記一般式(1)で表されるジアミンが下記一般式(2)

【化9】



(上式中、nは1～50の整数であり、Yは炭素数2～10のアルキレン基を表し、nが2以上のとき複数のYは同一でも異なってもよい。)で表されるジアミンであることは、本発明の接着性樹脂組成物の好ましい態様である。

【0017】

③前記一般式(1)で表されるジアミンが全ジアミン成分中に20モル%以上含まれていることは、本発明の接着性樹脂組成物の好ましい態様である。

【0018】

④本発明により、前記①～③のいずれかに記載の接着性樹脂組成物からなるフィルム状接着剤が提供される。

【0019】

⑤また、本発明により前記フィルム状接着剤を用いて半導体素子が接着され製造された半導体装置が提供される。

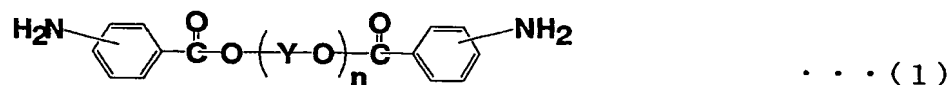
【0020】



## 【発明の実施の形態】

本発明の接着性樹脂組成物は、下記式（１）で表されるジアミンを含むジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる熱可塑性ポリイミドと、熱硬化性樹脂を含有する。

## 【化１０】



## 【００２１】

上記式（１）で表されるジアミンは、両末端に *o*-、*m*-、又は *p*-アミノ安息香酸エステル基を持つジアミンである。中でも両末端が *p*-アミノ安息香酸エステル基である前記式（２）のものが好ましい。

## 【００２２】

式（１）中、*n* は 1～50 の整数、好ましくは 3～25 の整数である。Y は炭素数 2～10 のアルキレン基、好ましくは炭素数 2～5 のアルキレン基を表す。*n* が 2 以上のときは、複数の Y は同一でも異なってもよい。

## 【００２３】

アルキレン基の具体例としては、例えば、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン等が挙げられ、中でもテトラメチレンが好ましい。

## 【００２４】

式（１）で表されるジアミンの具体例としては、例えばポリテトラメチレンオキシド-*o*-アミノベンゾエート、ポリテトラメチレンオキシド-*m*-アミノベンゾエート、ポリテトラメチレンオキシド-*p*-アミノベンゾエート、ポリトリメチレンオキシド-*o*-アミノベンゾエート、ポリトリメチレンオキシド-*m*-アミノベンゾエート、ポリトリメチレンオキシド-*p*-アミノベンゾエート等が挙げられるが、これらに限定されない。中でも好ましいのは、一般式（２）で表されるポリテトラメチレンオキシド-*p*-アミノベンゾエートである。

## 【００２５】

このジアミンの全ジアミン成分に含まれる量は 20 モル％以上であることが好

ましく、さらには40モル%以上であることが好ましい。この範囲であれば、接着剤とした場合に接着温度が高くなることを抑制できる。

#### 【0026】

また、式(1)で表されるジアミンと共に使用できるジアミンとしては、例えば、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェニル)エーテル、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)エーテル、1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、ビス(3-(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)フェニル)エーテル、ビス(4-(4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)フェニル)エーテル、1, 3-ビス(3-(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-(4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)フェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの中では、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼンが好ましい。これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

#### 【0027】

本発明で利用できるテトラカルボン酸二無水物に制限はなく、従来公知のテトラカルボン酸二無水物を用いることができ、用いるテトラカルボン酸二無水物の種類により、様々なガラス転移温度を有するポリイミドを得ることができる。

## 【0028】

本発明で使用するテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、オキシー4, 4'-ジフタル酸二無水物、エチレングリコールビストリメリート二無水物、2, 2-ビス(4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン二無水物等が挙げられ、これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。これらの中では、オキシー4, 4'-ジフタル酸二無水物、エチレングリコールビストリメリート二無水物が好ましい。

## 【0029】

ポリイミドの製造方法としては、公知方法を含め、ポリイミドを製造可能な方法が全て適用できる。中でも、有機溶媒中で反応を行うことが好ましい。この反応において用いられる溶媒として、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、フェノール、クレゾール等が挙げられる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。

## 【0030】

また、この反応における反応原料の溶媒中の濃度は、通常、2～50重量%、好ましくは5～40重量%であり、テトラカルボン酸二無水物とジアミン成分との反応モル比は、テトラカルボン酸二無水物／ジアミン成分で0.8～1.2の範囲であることが好ましい。この範囲であれば、耐熱性が低下することがなく好ましい。

## 【0031】

ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸合成における反応温度は、通常、60℃以下、好ましくは50℃以下10℃以上である。反応圧力は特に限定されず、常圧で十分実施できる。また、反応時間は反応原料の種類、溶媒の種類および反応温度によって異なるが、通常0.5～24時間で十分である。本発明に係るポ

リイミドは、このようにして得られたポリアミド酸を100～400℃に加熱してイミド化するか、または無水酢酸等のイミド化剤を用いて化学イミド化することにより、ポリアミド酸に対応する繰り返し単位構造を有するポリイミドが得られる。

#### 【0032】

また、130℃～250℃で反応を行うことにより、ポリアミド酸の生成と熱イミド化反応が同時に進行し、本発明に係るポリイミドを得ることができる。すなわち、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物とを有機溶媒中に懸濁または溶解させ、130～250℃の加熱下に反応を行い、ポリアミド酸の生成と脱水イミド化とを同時に行わせることにより、本発明に係るポリイミドを得ることができる。

#### 【0033】

本発明のポリイミドの分子量に特に制限はなく、用途や加工方法に応じ、任意の分子量とすることができる。本発明のポリイミドは、用いるジアミン成分、テトラカルボン酸二無水物の量比を調節することにより、例えば、ポリイミドを0.5 g/dlの濃度でN-メチル-2-ピロリドンに溶解した後、35℃で測定した対数粘度（分子量の指標）の値として、0.1～3.0 dl/gの範囲内で任意の値とすることが可能である。

#### 【0034】

本発明において、ポリイミドという表現は、100%イミド化したポリイミド以外に、その前駆体であるポリアミド酸が一部共存した樹脂も含んでいる。

#### 【0035】

また、上記反応で得られたポリイミド溶液はそのまま用いても良いが、該ポリイミド溶液を貧溶媒中に投入してポリイミドを再沈析出させても良い。

#### 【0036】

本発明の接着性樹脂組成物は、上記ポリイミドに熱硬化性樹脂及び必要に応じフィラーを含有させて得られる。

#### 【0037】

熱硬化性樹脂としては、加熱により3次元網目構造を形成するものであれば特

に限定されるものではないが、硬化性に優れる観点から、分子内に少なくとも2個エポキシ基を含むエポキシ化合物と硬化剤とからなる樹脂が好ましい。

#### 【0038】

エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFのグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ化合物等が挙げられる。

#### 【0039】

エポキシ化合物の配合量は、ポリイミド100重量部に対して、1～200重量部、好ましくは1～100重量部である。この範囲であれば、耐熱性が維持され、フィルム形成能が悪くなることがない。

#### 【0040】

また、硬化剤としては、例えば、イミダゾール系硬化剤、フェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤等が挙げられる。樹脂組成物の保存安定性という観点から、好ましくは、熱潜在性及び長い可使用時間を有するものが良い。

#### 【0041】

硬化剤の配合量は、エポキシ化合物100重量部に対して、0～20重量部の範囲内であることが好ましい。この範囲内であれば、樹脂溶液状態でゲルが生じにくく、樹脂溶液の保存安定性に優れる。

#### 【0042】

フィラーとしては、公知のものであれば特に限定されるものではないが、有機フィラーとしては、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂等の樹脂溶解溶剤に不溶になるまで高分子化あるいは架橋した微粒子タイプのフィラーが具体例として挙げられ、無機フィラーとしては、アルミナ、酸化アンチモン、フェライト等の金属酸化物の微粒子、あるいはタルク、シリカ、マイカ、カオリン、ゼオライト等のケイ酸塩類、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の微粒子が具体例として挙げられる。上記フィラーは単独または2種以上混合して使用することができる。

#### 【0043】

上記フィラーの配合量はポリイミド100重量部に対して0～5000重量部

、好ましくは0～3000重量部の範囲内である。この範囲内であれば、樹脂溶液状態でフィラーが沈降し難く、樹脂溶液の保存安定性に優れる。一方、フィラーが多すぎると、フィルム状接着剤とした際に接着性が低下することがある。

#### 【0044】

また、必要に応じて、カップリング剤を添加しても良い。カップリング剤は、本発明の目的を損なわないものであれば特に限定されるものではないが、樹脂溶解剤への溶解性が良好なものが好ましい。例えば、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤等が具体例として挙げられる。

#### 【0045】

カップリング剤の配合量はポリイミド100重量部に対して0～50重量部、好ましくは0～30重量部の範囲内である。この範囲内であれば、耐熱性が低下することはない。

#### 【0046】

本発明における接着性樹脂組成物は、30℃以上200℃以下にガラス転移温度あるいは軟化温度を有するものが好ましい。この範囲にガラス転移温度あるいは軟化温度を有することで、本発明の特徴である低温接着性を発揮することが可能となる。ガラス転移温度が30℃を下回って低くなり過ぎた場合、フィルム状接着剤とした際、タック性が大きくなり作業性が低下するだけでなく保存安定性も悪くなる。また、200℃を超えて高くなると、それからなるフィルム状接着剤を用いて半導体装置を作製する際、実装温度が高温になるので好ましくない。なお、フィルム状接着剤のガラス転移温度は、接着性樹脂組成物のものと同じである。

#### 【0047】

上記の本発明の接着性樹脂組成物を用いてフィルム状接着剤を製造する方法は特に制限はなく、例えば、該接着性樹脂組成物を有機溶媒に溶解させた樹脂溶液を、樹脂フィルムや耐熱性フィルムの片面または両面に塗布した後、加熱して溶媒を揮発させフィルム化する方法が挙げられる。

#### 【0048】

本発明のフィルム状接着剤製造の際に用いる有機溶媒は、材料を均一に溶解、

混練または分散できるものであれば制限はなく、例えばN，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1，2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1，3-ジオキサン、1，4-ジオキサン、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、フェノール、クレゾール等が挙げられる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。

#### 【0049】

ここで、フィルム状接着剤製造の際に用いる樹脂フィルムとしては、上記接着性樹脂組成物を溶解させるために用いる有機溶媒に不溶であり、かつ、溶媒を揮発させる加熱フィルム化過程において、軟化や熱劣化しないものであれば、どのような材質でも良い。好ましくはフィルム状接着剤との剥離性に優れた樹脂フィルムが良く、その例として、表面にシリコーン処理あるいはテフロン(登録商標)処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム等が挙げられる。

#### 【0050】

耐熱性フィルムとしては、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンの耐熱性樹脂からなるフィルム、エポキシ樹脂-ガラスクロス、エポキシ樹脂-ポリイミド-ガラスクロス等の複合耐熱フィルム等が挙げられる。好ましくは、ポリイミドが挙げられる。

#### 【0051】

フィルム状接着剤の厚さは、1  $\mu\text{m}$ 以上50  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、5  $\mu\text{m}$ 以上40  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。薄くなり過ぎると、半導体装置の製造工程で用いる際、フィルム状接着剤と支持部材とを確実に接着するのが困難となり、また50  $\mu\text{m}$ を超えて厚くしても、支持部材に対する埋め込み性等が向上するわけでないので、この範囲内であれば十分である。

#### 【0052】

本発明のフィルム状接着剤は、半導体装置において、半導体素子を支持部材に接着するための、いわゆるダイアタッチフィルム等に好適に用いることができる。本発明のフィルム状接着剤からなる半導体装置の作製方法としては、特に限定

されないが、例えば次のような方法を挙げることができる。

#### 【0053】

加熱した半導体ウェーハ裏面にフィルム状接着剤をロール貼り付けし、ウェーハ外周でフィルムを切断しフィルム状接着剤付きウェーハを得る。このウェーハを任意のサイズにダイシングし、フィルム状接着剤付き半導体素子を得る。次いでこれを支持部材に加熱圧着する。その後、ワイヤーボンディング工程、モールド工程を経て半導体装置が得られる。

#### 【0054】

支持部材としては、リジッド基板、フレキシブル基板、リードフレーム等を、またチップを数層に積層する場合は、チップ、スペーサー等を挙げることができる。

#### 【0055】

##### 【実施例】

以下、本発明を、実施例によりさら詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0056】

##### (合成例1)

攪拌機、窒素導入管、温度計、メシチレンを満たしたディーンスターク管を備えた300mlの五つ口のセパラブルフラスコに、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル17.00g、ポリテトラメチレンオキシド- $\gamma$ -p-アミノベンゾエート(イハラケミカル工業株式会社製、商品名:エラスマー1000、平均分子量1305)40.14g、N-メチル-2-ピロリドン86.3g、メシチレン37.0gを計り取り、窒素雰囲気下で50℃に加熱し溶解させ、そこにオキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物25.05gを少量ずつ添加した。その後、窒素導入管を溶液内に挿入し(バブリング状態にし)、系内の温度を170℃~180℃に加熱し、水を共沸除去しながら14時間保持した。冷却後、N-メチル-2-ピロリドン61.6g、メシチレン26.4gを加え希釈し、ポリイミド(P-1)の溶液を得た。このポリイミド(P-1)の対数粘度を、N-メチル-2-ピロリドンに0.5g/dlの濃度で溶液にした後、3



5℃において、ウベローデ粘度計を用いて測定した結果、0.45 dl/gであった。

#### 【0057】

##### (合成例2)

攪拌機、窒素導入管、温度計、メシチレンを満たしたディーンスターク管を備えた300mlの五つ口のセパラブルフラスコに、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン8.00g、ポリテトラメチレンオキシド-*p*-アミノベンゾエート(イハラケミカル工業株式会社製、商品名:エラスマー1000、平均分子量1305)53.58g、*N*-メチル-2-ピロリドン88.1g、メシチレン37.7gを計り取り、窒素雰囲気下で50℃に加熱し溶解させ、そこにオキシ-4,4'-ジフタル酸二無水物22.29gを少量ずつ添加した。その後、窒素導入管を溶液内に挿入し(バブリング状態にし)、系内の温度を170℃~180℃に加熱し、水を共沸除去しながら14時間保持した。冷却後、*N*-メチル-2-ピロリドン62.5g、メシチレン26.8gを加え希釈し、ポリイミド(P-2)の溶液を得た。このポリイミド(P-2)の対数粘度を、*N*-メチル-2-ピロリドンに0.5g/dlの濃度で溶解した後、35℃において、ウベローデ粘度計を用いて測定した結果、0.41 dl/gであった。

#### 【0058】

##### (合成例3)

攪拌機、窒素導入管、温度計、メシチレンを満たしたディーンスターク管を備えた300mlの五つ口のセパラブルフラスコに、1,3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン14.00g、ポリテトラメチレンオキシド-*p*-アミノベンゾエート(イハラケミカル工業株式会社製、商品名:エラスマー1000、平均分子量1305)46.59g、*N*-メチル-2-ピロリドン85.8g、メシチレン36.8gを計り取り、窒素雰囲気下で50℃に加熱し溶解させ、そこにオキシ-4,4'-ジフタル酸二無水物21.14gを少量ずつ添加した。その後、窒素導入管を溶液内に挿入し(バブリング状態にし)、系内の温度を170℃~180℃に加熱し、水を共沸除去しながら14時間保持した。冷却後、*N*-メチル-2-ピロリドン61.3g、メシチレン26

． 3 g を加え希釈し、ポリイミド (P-3) の溶液を得た。このポリイミド (P-3) の対数粘度を、N-メチル-2-ピロリドンに 0.5 g/dl の濃度で溶解した後、35℃において、ウベローデ粘度計を用いて測定した結果、0.41 dl/g であった。

#### 【0059】

##### (合成例 4)

攪拌機、窒素導入管、温度計、メシチレンを満たしたディーンスターク管を備えた 300 ml の五つ口のセパラブルフラスコに、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン 10.00 g、ジアミノポリシロキサン (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製、BY16-853U、平均分子量 920) 47.21 g、N-メチル-2-ピロリドン 89.3 g、メシチレン 38.3 g を計り取り、窒素雰囲気下で 50℃ に加熱し溶解させ、そこにオキシ-4, 4'-ジフタル酸二無水物 27.86 g を少量ずつ添加した。その後、窒素導入管を溶液内に挿入し (バブリング状態にし)、系内の温度を 170℃ ~ 180℃ に加熱し、水を共沸除去しながら 14 時間保持した。冷却後、N-メチル-2-ピロリドン 49.6 g、メシチレン 21.3 g を加え希釈し、ポリイミド (P-4) の溶液を得た。このポリイミド (P-4) の対数粘度を、N-メチル-2-ピロリドンに 0.5 g/dl の濃度で溶解した後、35℃において、ウベローデ粘度計を用いて測定した結果、0.24 dl/g であった。

#### 【0060】

##### (実施例 1)

合成例 1 で得られたポリイミド (P-1) の溶液に、その固形分 100 重量部に対して、エポキシ化合物 (三井化学株式会社製、VG3101) 20 重量部、イミダゾール系硬化剤 (四国化成工業株式会社製、2MAOK-PW) 1 重量部、シリカ系フィラー (株式会社龍森製、1-FX) 40 重量部を配合し、攪拌機にて十分に混合し、接着性樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を表面処理 PET フィルム (帝人デュポンフィルム株式会社製、A31、厚さ 50 μm) 上にキャストし、90℃ で 20 分間加熱後、PET フィルムを剥離し、厚さ 25 μm の単層フィルム状接着剤を得た。得られた単層フィルム状接着剤のガラス転移温

度 (Tg) を TMA (株式会社マック・サイエンス製、TMA4000) により測定した結果、49℃であった。

#### 【0061】

耐熱性を評価するために、5mm角に切断した単層フィルム状接着剤を5mm角のシリコンチップと20mm角のシリコンチップの間に挟み、200℃、0.1N荷重、1秒間加熱圧着した後、180℃、無荷重、3時間加熱硬化した。得られた試験片の剪断強度を、シェアテスターを用いて、260℃、30秒間加熱時に測定した結果、6MPaであった。

#### 【0062】

また、得られた単層フィルム状接着剤を試料とし、それから揮発する環状シロキサンを、以下の条件でガスクロマトグラフィー測定した結果、検出限界以下 ( $\leq 1 \text{ ppm}$ ) であった。結果を表1に記載する。

<ガスクロマトグラフィーの条件>

装置: Hewlett Packard社製、7694/6890GCシステム

分離カラム: HP-5MS、30m、0.25mm $\phi$

分離カラムオープン温度: 40℃ (3分)  $\rightarrow$  10℃/分昇温  $\rightarrow$  300℃

測定方法: 試料0.5gを10mlのバイアス瓶に採取し、封をし、これを180℃で30分間加熱した時の揮発分を測定。

#### 【0063】

(実施例2)

合成例2で得られたポリイミド (P-2) の溶液を使用した以外は実施例1と同様に樹脂配合して接着性樹脂組成物を得、それを用いてフィルム状接着剤を得た。得られたフィルム状接着剤について接着性評価、耐熱性評価及び環状シロキサン揮発量測定を行った。結果を表1に記載する。

#### 【0064】

(実施例3)

合成例3で得られたポリイミド (P-3) の溶液を使用した以外は実施例1と同様にして、接着性評価、耐熱性評価及び環状シロキサン揮発量測定を行った。

結果を表1に記載する。

# 【0065】

(比較例1)

合成例4で得られたポリイミド(P-4)の溶液を使用した以外は実施例1と同様にして、接着性評価、耐熱性評価及び環状シロキサン揮発量測定を行った。結果を表1に記載する。

# 【0066】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
ポリイミド (配合量)	P-1 (100重量部)	P-2 (100重量部)	P-3 (100重量部)	P-4 (100重量部)
エポキシ化合物 (配合量)	VG3101 (20重量部)	VG3101 (20重量部)	VG3101 (20重量部)	VG3101 (20重量部)
硬化剤 (配合量)	2MAOK-PW (1重量部)	2MAOK-PW (1重量部)	2MAOK-PW (1重量部)	2MAOK-PW (1重量部)
フィラー (配合量)	1-FX (40重量部)	1-FX (40重量部)	1-FX (40重量部)	1-FX (40重量部)
Tg (°C)	49	48	54	52
熱時剪断強度 (MPa)	6	7	7	3
環状シロキサン揮 発量(ppm)	<1	<1	<1	85


# 【0067】

以上より、実施例1～3の接着性樹脂組成物を用いたフィルム状接着剤は低いガラス転移温度を持ち低温接着性に優れ、高い熱時剪断強度を発揮し耐熱性に優れていることがわかる。また、ジアミノポリシロキサンを原料として得られたポリイミドからなる比較例1の樹脂組成物のフィルム状接着剤からは環状シロキサンが85ppm検出されるのに対して、実施例1～3のフィルム状接着剤からは検出されなかった。

# 【0068】

## 【発明の効果】

本発明の接着性樹脂組成物を用いれば、優れた低温接着性と優れた耐熱性を併せ持つフィルム状接着剤を提供することが可能である。また、ジアミノポリシロ



キサンを原料として用いていないので実装時に問題となる環状シロキサンの揮発がなく、そのためこのフィルム状接着剤を用いた半導体装置は実装信頼性に優れる。

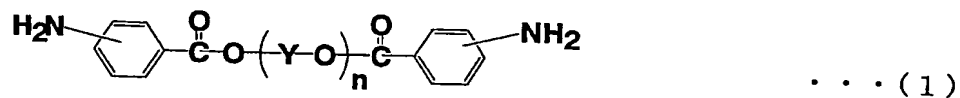
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温接着性と耐熱性に優れたフィルム状接着剤に用いられる接着性樹脂組成物及びそれからなるフィルム状接着剤、並びに該フィルム状接着剤を用いた半導体装置を提供する。

【解決手段】 本発明の接着性樹脂組成物は、下記一般式(1)

【化1】



(nは1～50の整数、Yは炭素数2～10のアルキレン基、nが2以上のとき複数のYは同一でも異なってもよい。)で表されるジアミンを含むジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られる熱可塑性ポリイミドと、該熱可塑性ポリイミド100重量部に対して1～200重量部の割合で熱硬化性樹脂を含有する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-136252
受付番号	50300802575
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成15年 5月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 5月14日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-136252

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏名

三井化学株式会社

2. 変更年月日

2003年11月 4日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都港区東新橋一丁目5番2号

氏名

三井化学株式会社

出証番号 出証特2004-3042651